

ANTOCIANIDIN VEGYÜLETEK ANTIOXIDÁNS HATÁSA AZ L-ASZKORBINSAV OXIDÁCIÓJÁRA (VIZSGÁLATOK HAZAI GYÜMÖLCSÖKBŐL KINYERT ANTOCIÁNOKKAL)

DR. GÁBOR MIKLÓSNÉ*

A C-vitamin táplakozásélettani jelentősége igen nagy, így fontos az oxidációs átalakulás mechanizmusának pontos felderítése, hogy az élelmiszer feldolgozó tevékenység során minél jobban kivédhessük a lebontódást, illetve olyan körülményeket teremtsünk a rendszerben, melyek alkalmasak a hosszabb ideig tartó tárolás során stabilizálni a C-vitamint [1—6].

Ebből a szempontból kézenfekvőnek mutatkozik egyes természetes előfordulású vegyületek antioxidáns hatásának vizsgálata, melyek a feldolgozandó növényi nyersanyagokban megtalálhatók. Ezzel kapcsolatosan igen széles vizsgálati adathalmaz áll rendelkezésre a flavonoidok antioxidáns hatását illetően [7—12].

Az eredmények, s az ezekből levont következtetések nem adnak egységes állásfoglalást. Ezen adatok, valamint saját korábbi méréseink alapján — ugyanúgy, mint az L-aszkorbinsav (L-AS) oxidációja esetében — megállapítható, hogy a külső körülmények döntő szerepet játszanak nemcsak az antioxidáns hatás mértékét, hanem egyáltalán az antioxidáns jellegét illetően is.

Jelen közleményben málnából készített, antocianidin vegyületeket tartalmazó extrakt antioxidáns tulajdonságaival kapcsolatos vizsgálatainkat ismertetjük az L-AS oxidáció gátlás viszonylatában.

1. Kísérleti körülmények

A vizsgálandó mintákat azonos átmérőjű (50 mm) poharakba mértük, azonos végtérfogatra egészítettük ki, óvatos elegyítés után szabad felülettel állni hagytuk szoba hőmérsékleten 2,5 órán keresztül, közvetlen napsugárzástól védett helyen.

Ezután mértük az L-AS tartalmát. Minden reakcióelegyből egy, a reakciósebesség lefutására felvilágosítást adó méréssorozatot is végeztünk, az oldatok L-AS tartalmát félórás időközönként megmérve. Az oxidáció lefutását 3,6 és 4,6 pH értékeken, külön acetát- és citrát pufferben [13] vizsgáltuk. Valamennyi összetételben néztük az L-AS oxidáció lefutását Cu^{2+} ionok, valamint Cu^{+} és antocián-vegyületeket is tartalmazó málnakivonat (AC) jelenlétében, kontroll oldatokkal összehasonlítva a kapott eredményeket.

Vizsgálatainkat kiterjesztettük különböző szaharóztartalmú, pH = 4,6 acetát-pufferben lejátszódó L-AS oxidáció felmérésére is.

Méréseinket puffer nélküli rendszerben is elvégeztük, melynek pH értéke 5,2 volt.

* Kémia Tanszék

2. Vizsgálati módszerek

2.1 L-AS mennyiségi meghatározása

Az L-AS tartalmat esetenként kétféle eljárással határoztuk meg, abból a célból hogy a viszonylag egyszerű és gyors jodometriás módszert kontrolláljuk pontosság és reprodukálhatóság szempontjából. Vizsgálataink a módszer — adott viszonyok közötti — használhatóságát igazolták.

2.1.1 Jodometriás meghatározás

Ismert mennyiségű reakcióelegyet kipipettáztunk és jódoldattal meghatározott egyenletes sebességgel végpontig titráltuk, elektrometriás végpontjelzés mellett (Dead-stop titriméter, Op- 402, Radelskiz gym.). Minden esetben kontroll mérésekkel meggyőződünk arról, hogy a málna extrakt titráló oldatot nem fogyaszt.

2.1.2 Polarográfiás meghatározás

Intézményünk Kémia Tanszékén eljárást dolgoztunk ki L-AS polarográfiás meghatározására, a természetes körülményeket, valamint a méréshez szükséges igen kevés L-AS mennyiség relatív nagyfokú és gyors időbeli továbbalakulását figyelembe véve [14]. A méréseket Heyrovsky LP-55/A típusú fotoregisztrációs polarográfal végeztük. A kiértékelést kalibrációs diagram alapján eszközöltük, 20 mg% L-AS tartalmú oldattal. Előkísérletekkel megállapítottuk, hogy a málna-extrakt külön sem a polarogram lefutását, sem a lépcső magasságát nem befolyásolja, az adott feszültségtartományban.

2.2 Antocián vegyületek koncentrációjának meghatározása

A mérést fotometriásan eszközöltük (Spektromom 201), Merck gyártmányú cianidinből készült standard oldattal összehasonlítva az extinkciós értékeket az 530 nm értéknél mutatkozó maximumnál.

3. Felhasznált oldatok

- Reakcióelegy: acetát- puffer, 0,2 m, 3,6 és 4,6 pH,
citrát- puffer 0,1 m, 3,6 és 4,6 pH,
L-AS oldat, 0,005 n,
CuSO₄ oldat, 0,0005 m,
málna-kivonat, 1% HCl tartalmú, 70% etanolban; antociántartalom 0,153 mg/ml,
12, 25 és 35% szaharózt tartalmazó acetát puffer, pH=4,6.
- Jodometria: jódoldat, 0,005 n.
- Polarográfia: acetát-puffer, 1 m, pH=4,7, Na-oxaláttal telítve,
20 mg% L-AS, a fenti pufferben,
0,1% zselatin-oldat 0,5 n Na₂SO₄-ban,
KHCO₃ alt., krist.
- Fotometria: 2 mg% cianidin oldat (Merck, alt.).

3. A reakcióelegyek összetétele

Kontroll:	10,00 ml L-AS oldat
	10,00 ml puffer
	2,00 ml deszt. víz
Cu ⁺⁺ katalizátorral	10,00 ml L-AS oldat
	10,00 ml puffer
	1,00 ml CuSO ₄ oldat
	1,00 ml deszt. víz
Málna extrakttal:	10,00 ml L-AS oldat
	10,00 ml puffer
	1,00 ml AC extrakt
	1,00 ml deszt. víz
Málna extrakt + Cu ⁺⁺ :	10,00 ml L-AS oldat
	10,00 ml puffer
	1,00 ml AC extrakt
	1,00 ml CuSO ₄

4. Vizsgálati eredmények

A 2,5 órás reakcióidő után bekövetkezett L-AS változás adatait az 1. és 2. táblázatok mutatják.

1. táblázat

L—AS-tartalom alakulása (%) 2,5 órás reakcióidő után különböző pH értékű acetát és citrát puffer oldatokban
(Jodometria)

	Acetát		Citrát	
	pH: 3,6	4,6	3,6	4,6
	L—AS tartalom, %			
Kontroll	83	58	89	97
+ Cu ⁺⁺	31	13	44	40
+ AC	100	100	91	98
+ AC + Cu ⁺⁺	44	31	39	42

Az acetát pufferekben főleg a pH=4,6 értéken észlelhető jelentős antioxidáns hatás, mind a kontrollhoz viszonyítva, mind Cu⁺⁺ jelenlétében. A pH=3,6 értékű oldatokban mutatkozó eredmények is figyelemre méltóak. Az adatokból jól kitűnik a citrát L-AS átalakulásával kapcsolatos szinergens hatása. Ezekben a pufferelegyekben az antociánok antioxidáns tulajdonsága emellett gyakorlatilag nem érvényesül.

A cukorkoncentráció növekedése kedvezően hat az L-AS veszteséget illetően, mely mind a kontrollban, mind a Cu⁺⁺ tartalmú sorozatokban megmutatkozik. Az antocián-vegyületek antioxidáns hatása elsősorban a kis cukortartalmú reakcióelegyekben érvényesül általánosan, bár a Cu⁺⁺ tartalmú oldatokban még a 35% szaharóztartalmúban is jelentős a védőhatás.

2. táblázat

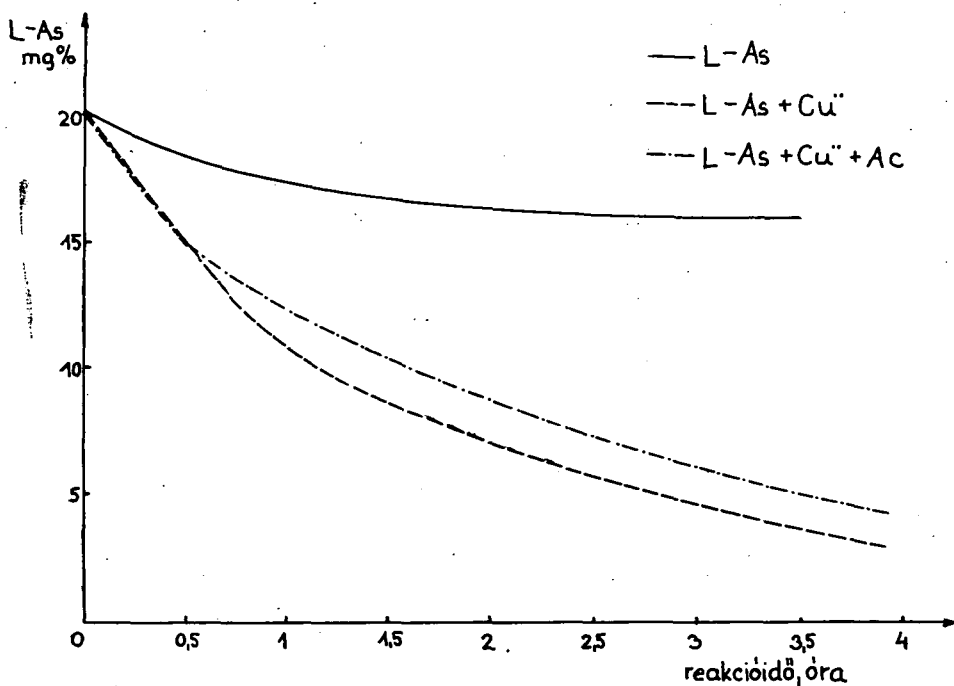
L—AS tartalom alakulása pH=4,6 acetát pufferben, különböző szaharóz koncentrációjú oldatokban (Jodometriás meghatározás)

Szaharóz, %	0	12	25	35
Oldat összetétel	L- aszkorbinsav tartalom, %			
Kontroll	61	72	82	87
+Cu ⁺⁺	8	18	27	42
+AC	100	95	86	89
+Cu ⁺⁺ +AC	35	38	43	58

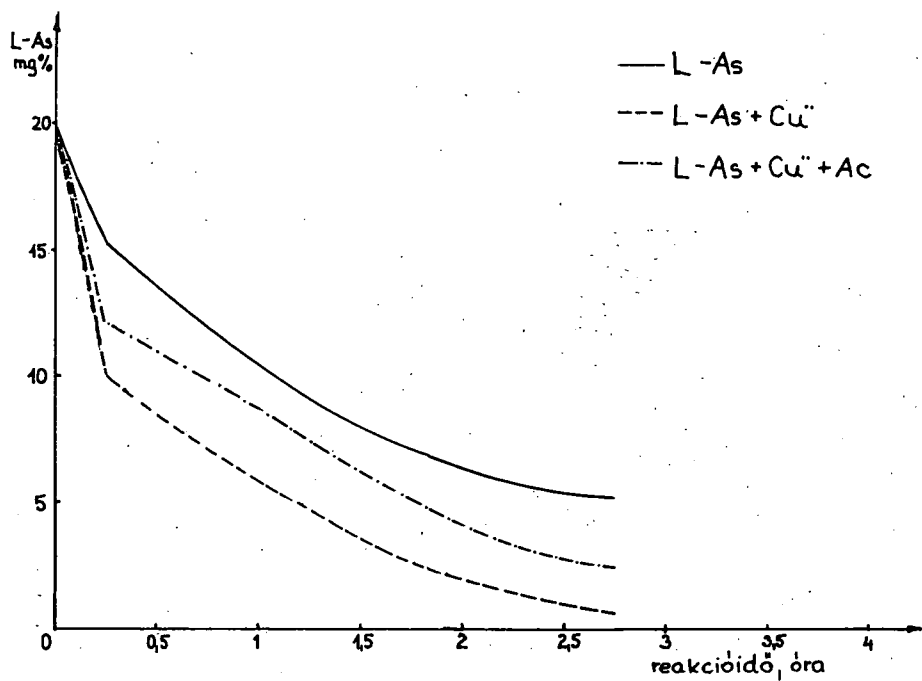
A továbbiakban vizgálatsorozatot állítottunk be annak megállapítására, hogy a reakciók lefolyása a különböző elegyekben hogyan alakul az idő függvényében. Adatainkat az 1—7. ábrák szemléltetik.

Az 1. és 2. ábrák összevetéséből megállapítható, hogy az antociánvegyületek mindkét esetben mutatnak antioxidáns tulajdonságot, de ez az egész kezdeti időszakban nem érvényesül kellőképpen, acetát pufferes közegben.

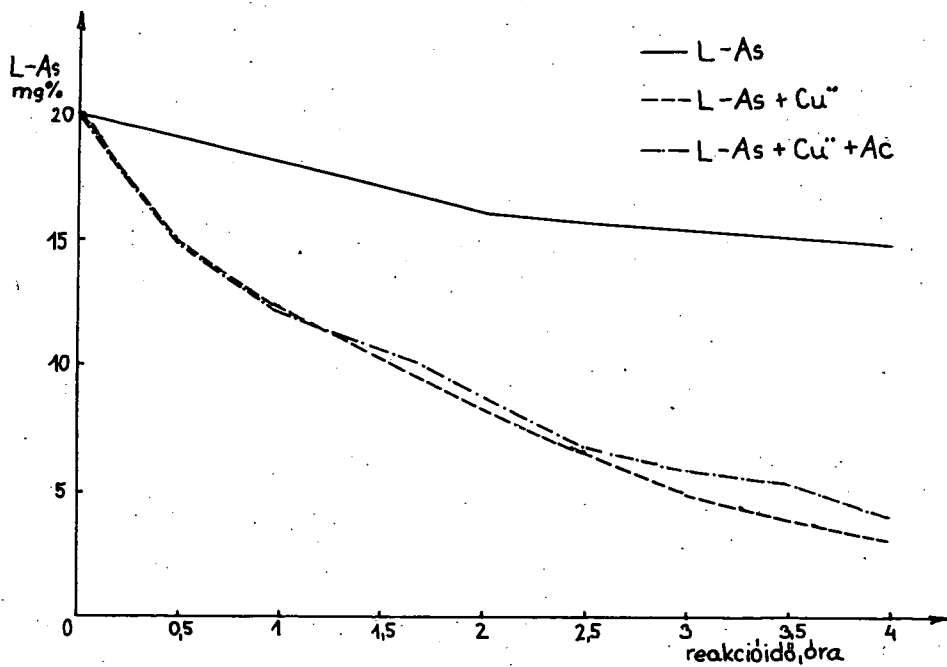
A citrát pufferben (3. és 4. ábrák) gyakorlatilag nem jellegzetes az AC hatás.



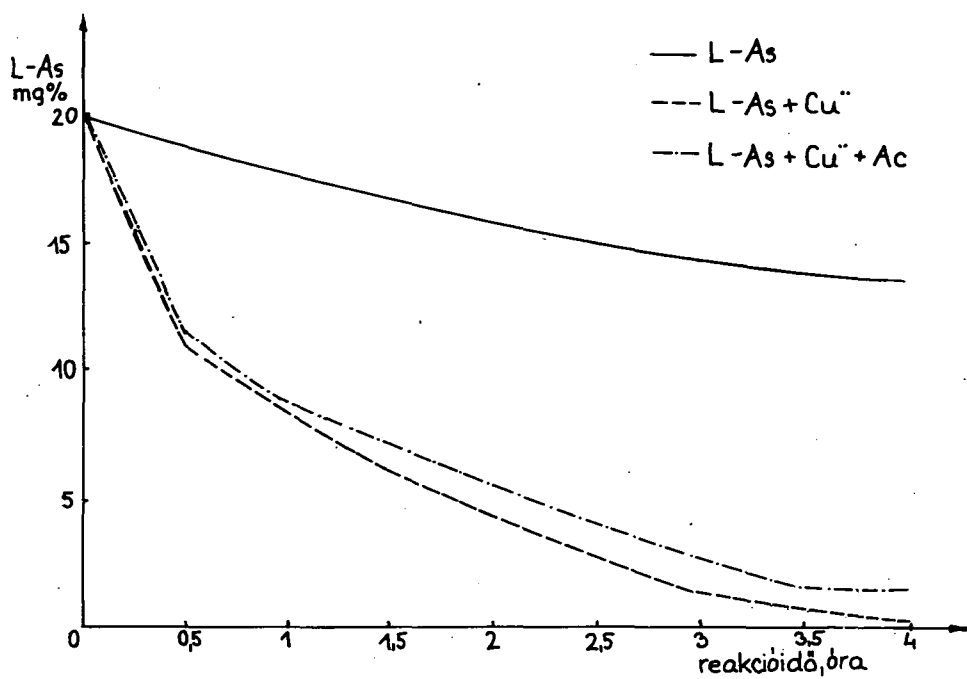
1. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=3,6 acetát pufferben (Polarográfias meghatározás)



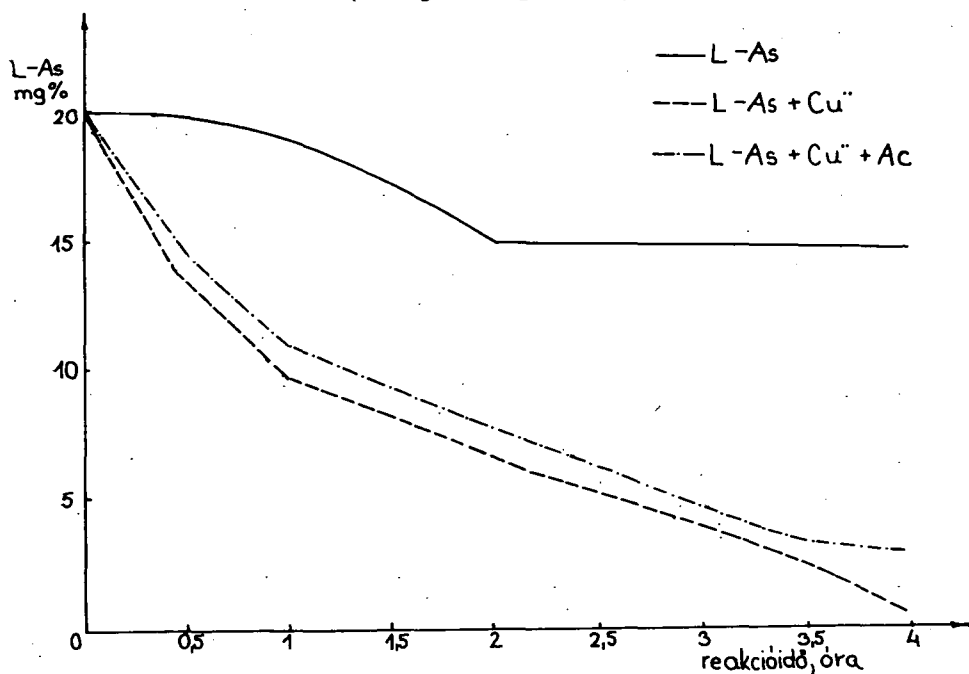
2. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=4,6 acetát pufferben
(Polarográfiás meghatározás)



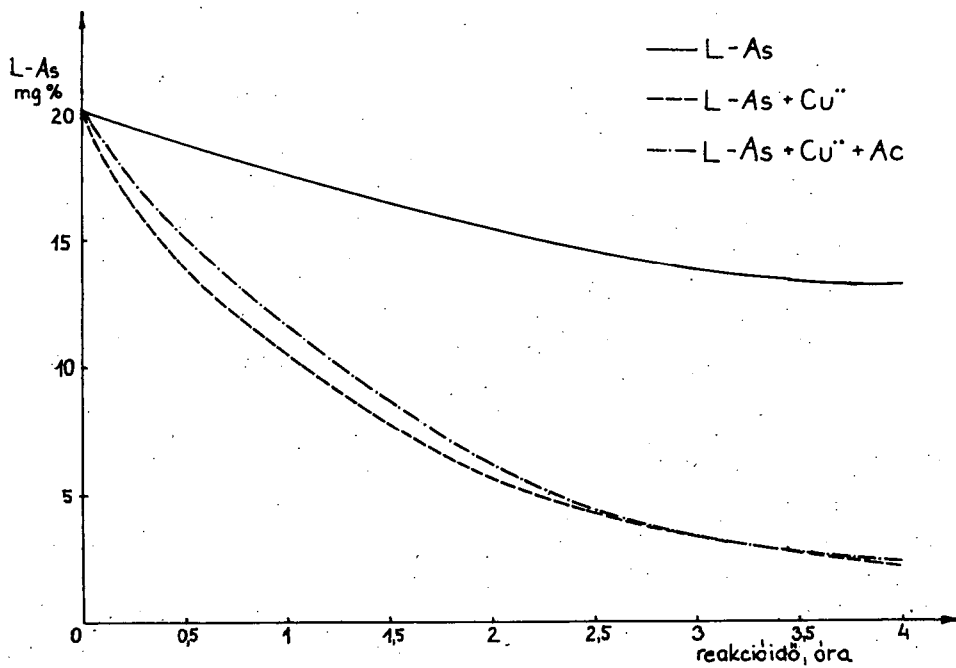
3. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=3,6 citrát pufferben
(Polarográfiás meghatározás)



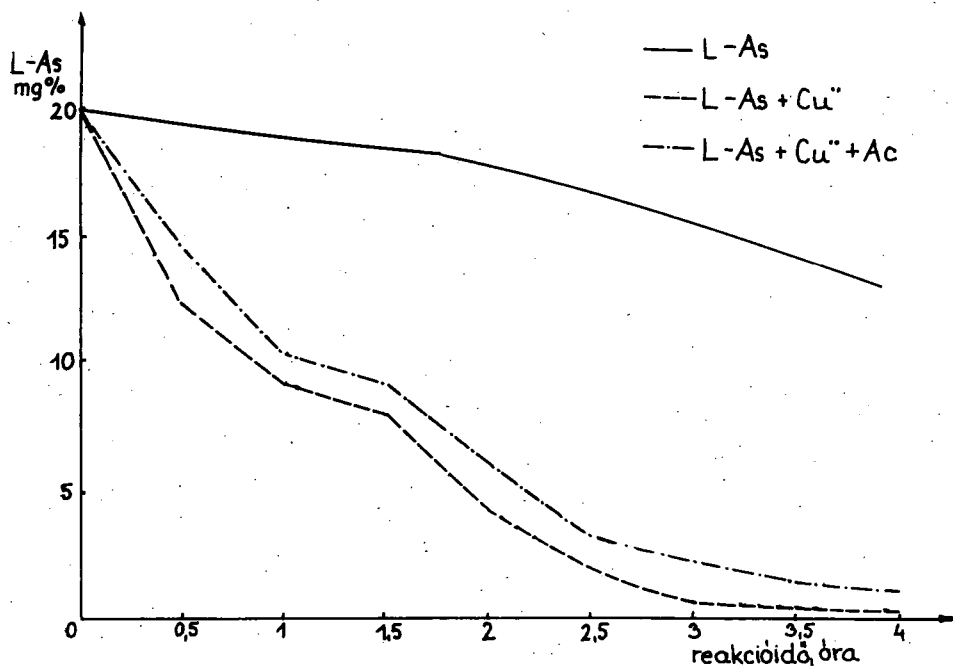
4. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=4,6 citrát pufferben (Polarográfiás meghatározás)



5. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=4,6 acetát pufferben 35% szaharóz tartalmú oldatban (Polarográfiás meghatározás)



6. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=4,6 acetát pufferben 25% szaharóz tartalmú oldatban (Polarográfiás meghatározás)



7. ábra. L-AS tartalom (mg%) alakulása pH=4,6 acetát pufferben 12% szaharóz tartalmú oldatban (Polarográfiás meghatározás)

A különböző koncentrációjú szaharóz oldatokban kétségkívül és egyértelműen megmutatkozik az AC extrakt antioxidáns tulajdonsága a Cu^{++} katalizátorral szemben (5., 6. és 7. ábrák).

A vizsgált málnából kinyert antocián-vegyületeket tartalmazó extrakt antioxidáns tulajdonságát pozitívan értékeljük a kapott eredmények alapján, bár a hatás citrát pufferben nem jelentkezik jellegzetesen. Pontosan a pufferek esetleges befolyásoló hatásának kiszűrésére méréseinket megismételtük puffer mentes L-AS vizes oldatában is ($\text{pH}=5,2$). Az adatokat a 3. táblázat szemlélteti.

3. táblázat

L—AS tartalom alakulása $\text{pH}=5,2$ értéken puffer mentes közegben,
különböző szaharóz koncentráció mellett
(Reakcióidő: 2,5 óra; t : 20°C)

Szaharóz, %	0	12	25	35
Oldat összetétel	L- aszkorbinsav tartalom, %			
Kontroll	67	89	90	87
+ Cu^{++}	8	9	20	30
+ AC	89	94	95	99
+ AC + Cu^{++}	30	31	48	48

Itt látható, hogy az AC nemcsak a Cu^{++} katalizátort tartalmazó mintákkal szemben mutatkozott rendkívüli módon hatásosnak, hanem a kontrollhoz képest is tudott karakterisztikus védőhatást kifejteni. Bár ez a tulajdonság jobban megmutatkozik a 0 illetve 12% szaharóz tartalmú mintáknál, a 25 és 35% cukrot tartalmazó oldatok adatai is igen kedvezőek.

6. Összefoglalás

Általánosságban megállapítható, hogy a felhasznált málna extrakt antociánjai, melyek irodalmi adatok alapján [15] cianidin-származékok, antioxidáns hatás szempontjából jónak bizonyultak a jelzett körülmények között. Ez a hatás nagyobb pH értéken jobban megmutatkozik, főleg citrát-mentes közegben. Legjobb eredményeket $5,2$ pH értéken kaptuk.

A szaharóz koncentráció növelése magára az L-AS oxidációra hat elsődlegesen gátlólag, az AC extrakt ettől függetlenül egyértelműen mutat védőhatást minden koncentrációnál a Cu^{++} katalizátort tartalmazó oldatokban.

IRODALOM

1. Kyzlink, V.: Die Nahrung 9, 417 (1965).
2. Spányár, P., Kevei, E., Blazovich, M.: Zeitschrift für Lebensmittel- U. u. Forschung 120, 1 (1963).
3. Spányár, P., Kevei, E., Blazovich, M.: Zeitschrift. f. Lebensmittel- U. u. Forschung, 123, 418 (1963/64).
4. Spányár, P., Kevei, E. Blazovich, M.: Zeitschrift f. Lebensmittel- U. u. Forschung 124, 406 (1963/64).
5. Curda, D., Davidek, B., Kyzlink, V.: Die Nahrung 11, 71, (1967).
6. Szőke, K.: Die Nahrung 10, 239 (1966).

7. Letan, A.: J. of Food Science 31, 395 (1966).
8. Clementsen, C. A. B., Andersen, L.: Ann. of N. Y. Academy of Sciences, 130, Art. 14.
9. Spanyol, P., Kevei, E., Blazovich, M.: Zeitschrift f. Lebensmittel- U. u. Forschung 152, 129 (1966).
10. Szaburov, H. V., Uljanova, D. A.: Konzervnaja i ovoscseszusilnaja promüslennosztj (1968) 3. sz.
11. Szorikova, J. G.: Konzervnaja i ovoscseszusilnaja promüslennosztj, (1968) 3. sz.
12. Stenlid, G., Szamorodova, G. B.: Lantbrukshögskolans annaler 35, 837 (1969).
13. Mágor László: Analitikai zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966.
14. Török Attiláné: Élelmiszeripari Főiskola, Szeged, Tudományos Közlemények, 1 (1971)
15. Geissman, T. A.: The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, London, 1962.

**ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЯ
АНТИЦИОНИДИНА НА ОКИСЛЕНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ
(ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВЕДЕНЫ НА АНТИЦИАНАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ФРУКТОВ)**

Др. Габор Миклошнэ

На основании данных исследований можно делать вывод, что соединения антициана, полученные из малины, относящиеся к цианидинам, с точки зрения антиокислительного эффекта в данных условиях дали положительные результаты. Лучший эффект получен при большем значении pH, в нашем случае при значении pH=5,2.

Увеличение концентрации сахарозы в первую очередь положительно действует на окисление L—AS, но в растворах, содержащих катализатор Cu⁺⁺, противookислительный эффект соединений антициана также имеет место.

**ANTIOXIDANT EFFECT OF ANTHOCYANIDIN COMPOUNDS ON
THE OXIDATION OF L-ASCORBIC ACID**

(Studies with anthocyanins isolated from Hungarian fruits)

E. Sz. Gábor

Under the conditions given, anthocyanin compounds (cyanidin derivatives) extracted from raspberry proved to have a good antioxidant effect. The effect is more pronounced at higher pH values. The effect is less characteristic in citrate buffer, since citric acid is a synergist of L-ascorbic acid. As regards the antioxidant effect, the best results were obtained at pH 5. 2.

The L-AS oxidation is affected favourably primarily by the increase of the saccharose concentration, but the antioxidant effect of anthocyanin compounds was also observed in solutions containing a Cu(II) catalyst.

**DIE ANTIOXYDANTENWIRKUNG VON ANTOZYANIDINVERBINDUNGEN
AUF DIE OXYDATION DER L-ASKORBINSÄURE**

(Untersuchungen mit aus heimischen Obstsorten gewonnenen Antozyaniden)

Von

Frau Dr. M. Gábor

Den Untersuchungen zufolge haben sich die aus Himbeeren extrahierten Antocyanverbindungen, die Zyanidinderivate darstellen, unter den angewandten Versuchsbedingungen als gut anti-oxydant-wirksam erwiesen. Bei höheren pH-Werten tritt die Wirkung deutlicher in Erscheinung. In Zitratpuffer ist der Effekt wenig charakteristisch, da die Zitronensäure ohnedies ein Synergens der L-Askorbinsäure ist. Die besten Ergebnisse bzgl. des Antioxydant-Effekts wurden beim pH 5.2 erhalten.

Erhöhung der Saccharosekonzentration wirkt sich vor allem hinsichtlich der L-AS-Oxydation günstig aus, doch kommt in Cu⁺⁺-Katalysator enthaltenden Lösungen die Antioxydantwirkung der Antozyan-Verbindungen auch hier zur Geltung.